

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В ДЕКАНЕ

¹А.В. Петухова, ¹Т.В. Калинина, ²Г.И. Волкова

Научный руководитель с. н. с., Г.И. Волкова

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Томск, Россия

Улучшение структурно-механических характеристик добываемой и транспортируемой нефти достигается при использовании различных технологий: термическая обработка, методы физического и химического воздействия, разбавление легкими фракциями нефти или растворителями различной природы. Высокочастотная акустическая обработка является одним из наиболее экологически безопасных методов воздействия на нефтяные дисперсные системы. Характер изменения реологических и энергетических параметров после ультразвуковой обработки зависит от компонентного состава системы [1], в частности акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их структурно-реологических характеристик [3]. Обработка таких дисперсных систем в присутствии ароматических компонентов или полимерных депрессорных присадок не только нивелирует отрицательное влияние акустического воздействия, но приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик за счет проявления синергетического эффекта [2, 4].

Цель данной работы: исследование реологического поведения высокопарафинистых нефтесодержащих дисперсных систем в присутствии нефтяных смол, в ультразвуковом поле.

В качестве объекта исследования использовали 6 % мас. раствор нефтяного парафина в декане (НП-д). В качестве модифицирующей добавки использовали нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости и температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Смолы выделяли из высокосмолистой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН на рабочей частоте $22 \pm 1,65$ кГц. Реологические параметры растворов определяли на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ. Процесс кристаллизации парафинов из растворов НП-д исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете.

Вязкость исходного раствора НП-д при постепенном охлаждении начинает повышаться при $16,5$ °C, что связано с зарождением первичных субмикронных частиц в исходной дисперсионной среде (T_1 – фазовый переход первого рода).

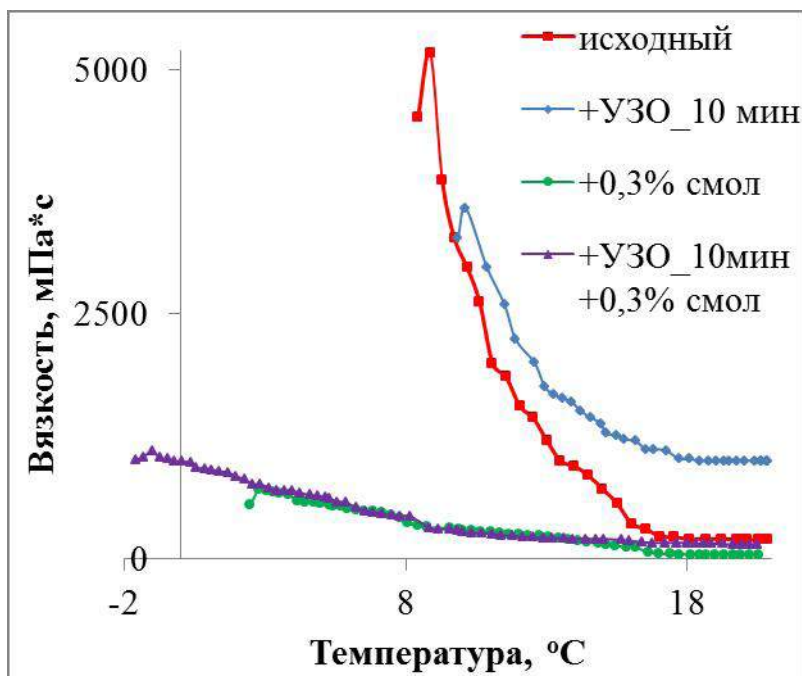


Рис.1. Влияние условий УЗО на вязкостно-температурные кривые растворов НП-д

При понижении температуры ниже $11,2$ °C наблюдается резкое повышение вязкости, обусловленное агрегацией первичных кристаллов (T_2 – температура спонтанной кристаллизации). При температуре около 9 °C наблюдается фазовый переход золь – гель и система теряет текучесть (T_3).

Обработка исследуемого раствора НП-д в ультразвуковом поле приводит к повышению температур фазовых

переходов, увеличению энергии активации вязкого течения (ΔE) в 2 раза в интервале температур 10-17 °С (рис. 1, табл. 1).

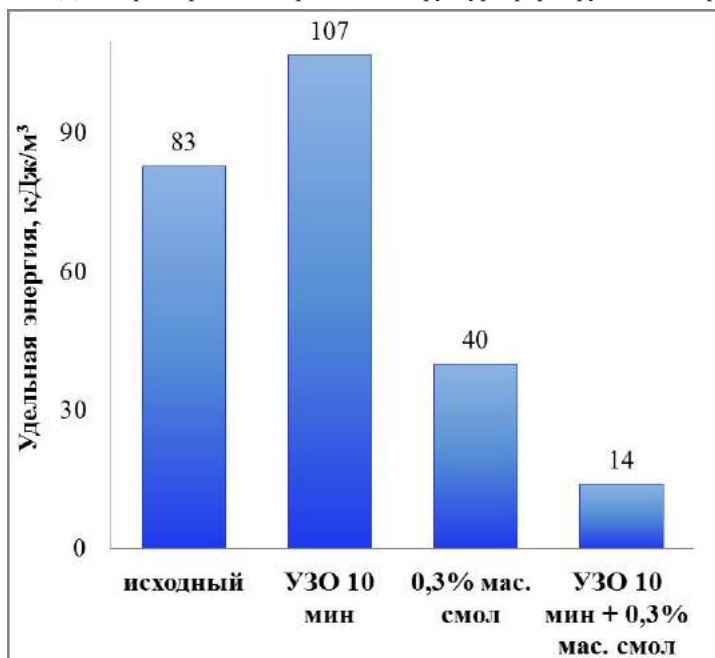
Таблица 1

Влияние условий УЗО на температуры фазовых переходов и энергию активации вязкого течения раствора НП-д

Образец	Температура фазового перехода, °С			ΔE^* , кДж/моль
	T_1	T_2	T_3	
исходный	16,5	11,2	8,8	116
+УЗО 10 мин	17,8	14,2	14	227
+0,3 % мас. смол	16,0	-	2,8	113
+УЗО 10 мин+0,3 % мас. смол	-	-	-1,0	46
ΔE^* в интервале температур 10-17 °С				

После внесения в раствор НП-д 0,3 % мас. смол вязкость существенно снижается, особенно в области температур ниже 16 °С, вязкостно-температурные кривые сглажены, поэтому температуры фазовых переходов явно не выражены. После комплексной обработки раствора НП-д, включающей акустическое воздействие в течение 10 мин и последующее добавлением 0,3 % мас. смол, характер вязкостно-температурных кривых не меняется, однако температура золь-гель перехода снижается практически на 2 °С, ΔE (интервал температур 10-17 °С) – более, чем в 2,5 раза по сравнению с раствором НП-д, содержащем только добавку смол (рис. 1, табл. 1).

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, сняты



изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10 °С, близкой к температуре спонтанной кристаллизации.

Нисходящая и восходящая кривые не совпадают и образуют «петлю гистерезиса». Основной причиной гистерезиса считается отклонение от равновесного состояния течения. По площади петли гистерезиса можно рассчитать значения удельной энергии разрушения (ΔW) дисперсной системы (рис. 2).

По данным, представленным на рис. 2, видно, что в результате обработки раствора НП-д в ультразвуковом поле в течение 10 мин ΔW увеличилась в 1,3 раза. Добавление 0,3 % мас. смол к раствору НП-д приводит к снижению ΔW в 2 раза по сравнению с исходным значением. Значение ΔW снижается до 14 кДж/м³ при добавлении 0,3 % мас. смол к предварительно обработанному

Рис. 2. Значение удельной энергии разрушения образцов

ультразвуком раствору НП-д, что в 6 раз меньше, чем для исходной системы. Вероятно, что при добавлении смол в предварительно обработанную систему формируется кристаллическая структура, представленная хрупкими кристаллами парафиновых углеводородов, в свободных полостях которой заключена жидкая фаза (рис. 3), для разрушения такой непрочной системы требуется меньшее количество энергии.

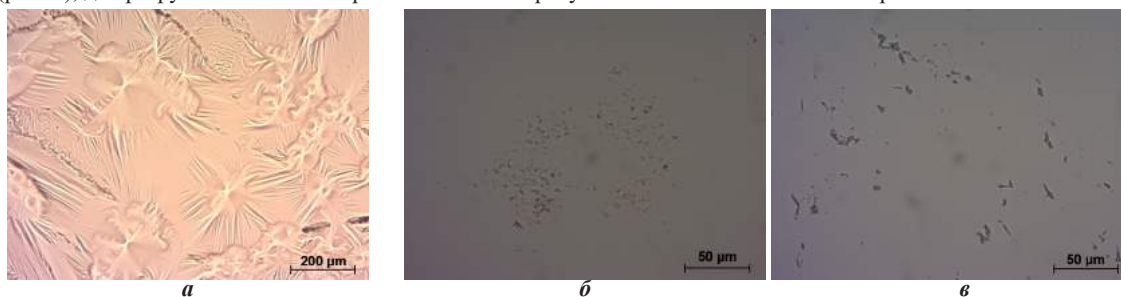


Рис.3. Микрофотографии кристаллизации нефтяного парафина из растворов: а-НП-д, б-0,3 % мас. смол, в-УЗО 10 мин + 0,3 % мас. смол

Таким образом, внесение в раствор НП-д 0,3 % мас. смол способствует снижению структурно-механических и энергетических параметров системы. Совместное воздействие ультразвука и смол приводит к дополнительному снижению вязкостно-температурных характеристик, а именно значительному снижению вязкости в области температур ниже 16°C и температуры золь-гель перехода. Также комплексная обработка способствует снижению удельной энергии разрушения в 2,8 раза по сравнению со значением ΔW для раствора с добавкой 0,3 % мас. смол без предварительной обработки в ультразвуковом поле. Уменьшение значения удельной энергии разрушения, свидетельствует об изменении структуры образующейся при кристаллизации нефтяного парафина из раствора в декане. После ультразвуковой обработки, предвещающей внесение 0,3 % мас. смол, в области пониженных температур формируется менее упорядоченная структура, что уменьшает энергозатраты на ее разрушение.

Литература

1. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения их вязкостно-температурных характеристик / В. О. Абрамов, Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова, М. С. Муллакаев, И. В. Прозорова, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 3 – 6.
2. Петухова А.В. Релаксация дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле / Р.В. Ануфриев, А.В. Петухова, Г.И. Волкова // Материалы XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания ТПУ «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 454 – 456.
3. Anufriev R.V. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field / R.V. Anufriev, G.I. Volkova // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55 – 61.
4. Volkova G.I. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge / R.V. Anufriev, G.I. Volkova, A.A. Vasilyeva, A.V. Petukhova, N.V. Usheva // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 2 – 7.

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПО РЕАКЦИИ ПРИЛЕЖАЕВА

Ю.Р. Попова, Т.А. Прокопьева

Научный руководитель – к. х. н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, г. Томск, Россия

В химической промышленности при пиролизе углеводородов наряду с целевыми продуктами образуются вторичные продукты переработки – жидкие продукты пиролиза (ЖПП), целесообразное использование которых ведет к мало- и безотходному производству. Одно из основных направлений переработки ЖПП – синтез нефтеполимерных смол (НПС), который осуществляют полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходном сырье. В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют различные фракции жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья, содержащие непредельные углеводороды, а также некоторые продукты каталитического и термического крекинга [2].

Нефтеполимерные смолы – низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые радикальной и ионной полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Большинство нефтеполимерных смол – твердые аморфные термопластичные продукты с молекулярной массой 500 – 2500. НПС, полученные на основе различных фракций по тому или другому механизму, отличаются температурами размягчения, непредельностью и цветом. Нефтеполимерные смолы традиционно используют для получения лакокрасочных материалов, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, где ими успешно заменяют дорогие и дефицитные продукты природного происхождения, такие как растительные масла, канифоль, инден-кумароновые смолы [3].

Нефтеполимерные смолы классифицируются на алифатические – смолы, полученные полимеризацией фракции C_5 , в основном состоящей из пиперилена, циклопентадиена и др., ароматические – смолы, полученные полимеризацией фракций C_8 - C_{10} , преимущественно из C_9 , мономерами которых являются стирол, изомерные винилтолуолы, а также дициклопентадиеновые смолы – смолы на основе фракций, обогащенных дициклопентадиеном [2].

Улучшение свойств НПС может быть достигнуто путем модификации самих смол или исходного сырья. Одним из путей модификации самих смол является окисление надуксусной кислотой, полученной «in situ». Для получения эффективных заменителей продуктов природного происхождения наиболее перспективным методом представляется модификация исходного сырья (фракций жидких продуктов пиролиза) для синтеза НПС непредельными кислотами, их ангидридами или эфирами.

Целью данной работы является исследование модификации НПС на основе различных фракций по реакции Прилежаева. Реакция Прилежаева – взаимодействие алкенов с надкислотами с образованием оксиранов (эпоксидов) [1].

В настоящей работе для модификации использовали ароматические смолы на основе фракции C_9 (НПС _{C_9}), полученные радикальной полимеризацией: термической (НПС _{C_9 -терм}), инициированной (НПС _{C_9 -иниц}), и ионной полимеризацией (НПС _{C_9 -ион}) в присутствии каталитической системы – тетрахлорид титана ($TiCl_4$) и диэтилалюминий хлорид ($Al(C_2H_5)_2Cl$), а также алифатическую смолу на основе фракции C_5 (НПС _{C_5}), смолу на основе широкой фракции углеводородов C_{5-9} (НПС _{C_{5-9}}) и смолу на основе дициклопентадиеновой фракции (НПС_{дп}), полученные полимеризацией соответствующих фракций под действием каталитической системы $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$.